ÜBER

DIAMINOBERNSTEINSÄUREÄTHYLESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM

20. NOVEMBER 1905

VON

HERMANN STERN
AUS WÜRZBURG.

WÜRZBURG.
DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.
1905.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg in der Zeit vom Februar 1904 bis Ende Juli 1905 auf Veranlassung des

Herrn Professor Dr. J. Tafel

ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Herrn Lehrer auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung, welche er mir in reichem Masse bei meiner Arbeit zuteil werden liess, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507206_0042

Allgemeiner Teil.

Seit Jahren haben die durch Alkalien oder Säuren gebildeten, weitergehenden Spaltungsprodukte der Eiweisskörper — die Aminosäuren — das Interesse auf sich gelenkt, weil man von ihrem Studium Aufklärungen über den Bau der Eiweisskörper erwartete. Kocht man nämlich die letzteren mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, oder mit Barytwasser, so zerfallen sie, indem neben Ammoniak und Kohlendioxyd wesentlich Aminosäuren, und zwar sowohl Mono- als auch Diaminosäuren entstehen. Die Monoaminosäuren zeichnen sich durch ihre grosse Mannigfaltigkeit, in der sie bei der Spaltung des Eiweissmoleküls auftreten, aus. Man findet darin die Monoaminosäuren der Essigsäurereihe, besonders das Glykocoll, eine Aminovaleriansäure und eine Aminocapronsäure, das Leucin, ferner die Aminomilchsäure oder das Serin, die Aminothiomilchsäure, das Cysteïn, neben dem zugehörigen Disulfid und anderen noch unbekannten geschwefelten Verbindungen, und zwei den Benzolkern enthaltenden Aminopropionsäuren. In grosser Menge treten ferner die zweibasischen Aminosäuren Asparaginsäure und Glutaminsäure auf, die sich von der Bernsteinsäure und der Glutarsäure ableiten. Von den Diaminosäuren sind zu erwähnen: die Diaminoessigsäure, die Diaminovaleriansäure

und die Diaminocapronsäure. Die Diaminovaleriansäure ist im Arginin enthalten und entsteht daraus neben Harnstoff durch Barytwasser. Sie entspricht der Formel

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(NH_2) . COOH.$$

Die Diaminoessigsäure $(NH_2)_2 . CH . COOH$ findet sich unter den Spaltungsprodukten des Caseïns, ebenso wie die Diaminocapronsäure $NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH . NH_2 COOH$. Diesen komplizierten Diaminosäuren gegenüber bietet die Diaminobernsteinsäure $COOH . CH . NH_2 . CH . NH_2 . COOH$ als eine der einfachsten besonderes Interesse. Theodor Lehrfeld[1]) stellt sie dar aus Dibrombernsteinsäure und Ammoniak durch Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren. Auf diese Weise wurde die Diaminobernsteinsäure nur in ganz geringer Menge erhalten. Sechs Jahre später war es Tafel[2]) gelungen, durch Reduktion des Diphenyl-Hydrazons oder Osazons der Dioxyweinsäure eine Diaminobernsteinsäure zu gewinnen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.N=C.COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.NH.N=C.COOH \end{array} + 8H = 2C_6H_5NH_2 + \begin{array}{l} NH_2.CH.COOH \\ \qquad\quad | \\ NH_2.CH.COOH \end{array}$$

Einige Jahre später haben Tafel und Farchy[3]) nachgewiesen, dass dabei die beiden möglichen Stereoisomeren, die Meso- und die racemische Diaminobernsteinsäure gebildet werden

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-NH_2 \\ | \\ H-C-NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-NH_2 \\ | \\ NH_2-C-H \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Diese beiden Säuren sind sich äusserlich sehr ähnlich, aber sie zeigen doch in mancher Beziehung prägnante Unter-

[1]) Berichte 14, 1817 (1881).
[2]) Berichte 20, 244 (1887).
[3]) Berichte 26, 1980 (1893).

schiede. Die racemische Säure kristallisiert mit 1 Molekül Kristallwasser, die Mesosäure ist wasserfrei; die letztere sublimiert in kleinen Mengen unzersetzt, die erstere zersetzt sich beim Erhitzen vollständig. Die racemische Säure ist in heissem Wasser etwas löslich, die Mesosäure unlöslich, die erstere löst sich ferner weit leichter in verdünnter Salzsäure und verdünntem Ammoniak als die letztere. Die Verschiedenheit der beiden Diaminosäuren zeigt sich auch bei ihren Derivaten. Während das Hydrochlorat des Äthylesters der Mesodiaminosäure kristallisiert, ist der salzsaure Ester der racemischen Diaminosäure nur als Sirup zu erhalten. Das bei der Methode nach Tafel verwendete Ausgangsmaterial, die Dioxyweinsäure, ist technisches Produkt und wurde Herrn Prof. Tafel für diese Untersuchungen von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt.

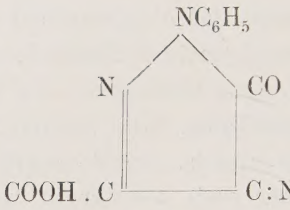
Bei dieser Darstellungsweise ergibt sich jedoch, wie Tafel und Farchy[1]) bereits gefunden haben, eine Schwierigkeit. Bei wiederholter Anwendung der weiter unten mitgeteilten Vorschrift zur Herstellung der Säure ergibt sich nämlich hier und da ein negatives oder sehr schlechtes Resultat, insofern bei der Reduktion statt einer farblosen oder schwach gelb gefärbten Lösung eine sehr stark gefärbte erhalten wird, aus welcher nur mit Mühe kleine Mengen der Säure abgeschieden werden können. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Verschiedenheit des angewendeten Ausgangsmaterials.

Wird dasselbe in der Wärme bereitet, so geht es zum Teil in sein Anhydrid, die von Ludwig Knorr[2]) durch Kochen des Osazons mit Eisessig rein erhaltene Phenylhydrazinketophenylpyrazoloncarbonsäure über:

---

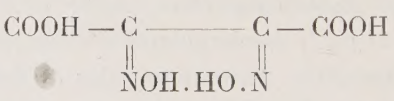
[1]) Berichte 26 (1980), 1893.

[2]) Berichte 21, 1201 (1892).

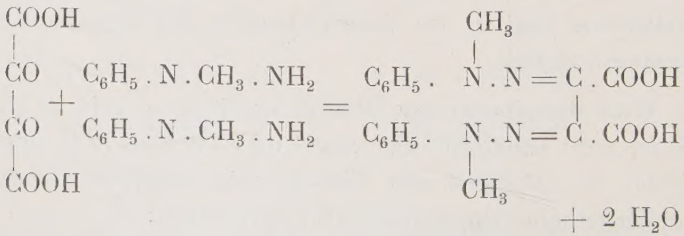


Diese Verbindung liefert bei längerer Behandlung mit Natriumamalgam allerdings geringe Mengen Diaminobernsteinsäure, in der Hauptsache aber andere, nicht näher untersuchte Substanzen, welche sich an der Luft rasch braun und violett färben und, wenn sie auch nur in untergeordneter Menge vorhanden sind, die Abscheidung der Diaminosäure erschweren. Aus diesem Grunde habe ich nun zunächst andere Methoden zur Darstellung der Diaminosäuren probiert.

So versuchte ich über das Dioxyweinsäuredioxym



mittelst Natriumamalgam zur Diaminosäure zu gelangen. Da dieser Versuch nicht zu befriedigenden Ausbeuten führte, so probierte ich das Osazon, statt mit Phenylhydrazin mit Methylphenylhydrazin darzustellen, weil bei dem Dimethyldiphenylosazon eine Pyrazolonbildung ausgeschlossen war.



Indes auch dieser Versuch war, wie noch einige andere, z. B. Behandeln von Nitroweinsäure mit konzentriertem Ammoniak von negativem Erfolg, und so kehrte ich zur Osazonmethode zurück. Auch hier stellte ich die verschiedensten

Versuche zur Vermeidung der Pyrazolonbildung an, und gestalteten sich die im experimentellen Teil beschriebenen Versuchsbedingungen, sowohl zur Darstellung des Osazons, als auch zu seiner Reduktion zu den Diaminosäuren, am besten. Ich erhielt auf diese Weise in mehreren Versuchen übereinstimmend aus 100 g Osazon, 25 g rohe Mesosäure und 9 g rohe, wasserhaltige, racemische Säure, oder 55 bezw. 17,5%, also zusammen 72,5% der theoretisch möglichen Menge.

Der Zweck meiner Arbeit war, den Einfluss der Isomerie auf die chemischen Eigenschaften der Meso- und der racemischen Diaminobernsteinsäure kennen zu lernen; da die Säuren selbst jedoch zu wenig reaktionsfähig sind, so stellte ich diese Untersuchungen mit den freien Estern an. Zu ihrer Darstellung ging ich von den Hydrochloraten aus.

Das Hydrochlorat der Mesodiaminobernsteinsäure wurde schon früher von Tafel und Farchy dargestellt und ausführlich beschrieben. Durch Erhitzen dieses Hydrochlorats mit alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr gelangte ich zu dem Diamid der Mesodiaminobernsteinsäure.

Die Darstellung des freien Esters wurde auf die verschiedensten Arten probiert. Ich versuchte zunächst die Fischersche[1]) Methode: Zerlegen des Salzes in konzentrierter wässeriger Lösung mit Alkali unter Zusatz von Kaliumkarbonat und Ausschütteln mit Äther. Da die Ausbeute jedoch sehr schlecht war, probierte ich noch einige Methoden, die im experimentellen Teil genau beschrieben sind. Obwohl ich auf diese Weise zur Darstellung des freien Esters gelangte, blieb die Ausbeute doch hinter meinen Erwartungen zurück, und ich versuchte nun, den freien Ester nach der alten Curtiusschen[2]) Methode herzustellen. Dies führte jedoch einigemal zu schlechteren Ausbeuten, weil das Chlorsilber durch den stark basischen Ester in Lösung gehalten

1) Berichte 34, 433 (1901).
2) Journal für prakt. Chemie [2] 37, 165 (1888).

wird. Beim Destillieren färbt sich dann die Masse dunkel und man erhält ein gefärbtes, verunreinigtes Destillat, das erst durch wiederholtes Fraktionieren rein zu gewinnen ist. Dass auf diese Weise eine geringe Ausbeute erzielt wird, ist selbstverständlich. Ich habe deshalb den freien Ester auch nach einer neuen Fischerschen[1]) Methode zu gewinnen gesucht. Auch hier betrug die Ausbeute 30% vom Gewichte des Hydrochlorats, wie bei der Curtiusschen Methode.

Bei der racemischen Säure ergab sich eine Schwierigkeit, insofern es mir nicht gelungen ist, den salzsauren Diäthylester zur Kristallisation zu bringen. Ich suchte daher das Pikrat herzustellen, um vielleicht auf diesem Umwege zu einem Kondensationsprodukt des freien racemischen Esters gelangen zu können. Indessen führte auch dieses zu keinem Resultat und so probierte ich nach Fischer das Pikrat in das Hydrochlorat zu verwandeln. Die Ausbeute war jedoch zu gering, als dass sie zur Darstellung des freien Esters hätte verwendet werden können.

Ich kehrte deshalb zu dem sirupösen Chlorhydrat zurück und probierte die schon früher angegebene Fischersche Methode — Zerlegen des Salzes in konzentrierter wässeriger Lösung mit Alkali unter Zusatz von Kaliumkarbonat und Ausschütteln mit Äther —, nach der es ja nicht notwendig ist, dass das Hydrochlorat kristallisiert ist. Jedoch auch hier war die Ausbeute wenig befriedigend.

Nach weiteren vergeblichen Versuchen, das sirupöse Chlorhydrat zum Kristallisieren zu bringen, war es mir gelungen, dasselbe wenigstens als feste amorphe Masse zu gewinnen, die es mir ermöglichte, zunächst die Eigenschaften festzustellen und dann die Curtiussche Methode zur Bereitung des freien Esters anzuwenden. Dabei ballte sich jedoch das Chlorhydrat zu grossen, festen Klumpen zusammen und setzte sich am Boden fest, demzufolge war die Ausbeute

[1]) Sitzungsber. kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1904, 1335.

eine sehr geringe und zwar erhielt ich aus 6 g Chlorhydrat nur 0,3 g freien Ester.

Ich versuchte nun den bromwasserstoffsauren Ester herzustellen, in der Hoffnung, denselben kristallisiert zu erhalten. Seine Darstellung war analog der des salzsauren Esters. Es resultierte eine amorphe weisse Masse, die selbst nach monatelangem Stehen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Nachdem so alle Versuche, die Salze des Äthylesters kristallisiert zu erhalten, fehlgeschlagen waren, stellte ich das Chlorhydrat des Methylesters dar, welches ich auf Umwegen schön kristallisiert erhielt. Da ich aber in der Zwischenzeit bei der Darstellung des freien Mesoesters nach der Methode von Fischer und Suzuki befriedigende Resultate erzielt hatte, und hierbei das Chlorhydrat nicht kristallisiert zu sein braucht, so wendete ich dieses Verfahren nun auch bei dem Äthylesterchlorhydrat der racemischen Säure an. Ich gelangte auf diese Weise auch hier zu dem freien Äthylester.

Eine eingehende Untersuchung, besonders eine Vergleichung der chemischen Eigenschaften der Ester des Meso- und der racemischen Diaminobernsteinsäure scheiterte jedoch an Materialmangel der racemischen Säure, der dadurch bedingt wurde, dass eine Darstellung derselben während des Sommers trotz aller Kühlungsmassregeln nur geringe Ausbeuten ergab. Soviel jedoch konnte beobachtet werden, dass in den beiden Estern die Aminogruppe ebenso reaktionsfähig ist, wie in den gewöhnlichen Aminen und dass die Ester sich besonders leicht unter Abgabe von Alkohol in Anhydride verwandeln. Des weiteren ist hervorzuheben, dass die beiden Ester im Vakuum unzersetzt destillierbar sind.

Ich habe mit den Estern einige Kondensationen ausgeführt, aber nur solche Produkte kristallisiert erhalten können, welche durch Reaktion der beiden Aminogruppen mit je einem Molekül Aldehyd, Keton oder Diketon entstehen. Das Verfahren war immer das gleiche. Der Ester wurde in ge-

schmolzenem Zustande mit etwas mehr als der berechneten Menge des Reagens versetzt, wobei nach einiger Zeit Trübung und spontane Erwärmung stattfand und schliesslich das Ganze erstarrte.

Ich gelangte auf diese Weise zu folgenden Derivaten:

1. Diacetyl-mesodiaminobernsteinsäure-Diäthylester.
2. Dibenzal-mesodiaminobernsteinsäure-Diäthylester.
3. Di-acetessigester-mesodiaminobernsteinsäure-Diäthylester.
4. Di-acetylaceton-mesodiaminobernsteinsäure-Diäthylester.
5. Racemischer Diacetyl-Diaminobernsteinsäure-Diäthylester.
6. Racemischer Dibenzal-Diaminobernsteinsäure-Diäthylester.

Experimenteller Teil.

A. Osazon.

I. Darstellung des Dioxyweinsäureosazons.

100 g dioxyweinsaures Natrium werden in 1 Liter Wasser und 160 g konzentrierter Salzsäure (s = 1,19) unter schwachem Erwärmen gelöst. Diese Lösung kühlt man sofort auf 10° ab, um das Entweichen von Kohlensäure zu verhindern.

Es ist zweckmässig, diese Lösung erst nach der folgenden zu bereiten. Man löse 170 g reines Phenylhydrazinchlorhydrat in 3 Liter heissem Wasser, kühle auf 10° ab und gebe in diese Lösung die zuerst beschriebene. Man lasse nun das Ganze 3—4 Tage unter häufigem Umrühren stehen, wobei besonders darauf zu achten ist, dass die osazonabscheidende Flüssigkeit ständig mit Eis gekühlt wird, da die Ausbeute an Diaminobernsteinsäure aus dem entstehenden Produkt wesentlich von der Temperatur bei seiner Darstellung abhängt. Es bildet sich ein dicker gelber Niederschlag, der abgesaugt, mit 6 Liter Wasser und viel Alkohol und Äther gründlich gewaschen wird. Man presst nun gut aus und lässt an der Luft trocknen. Ausbeute 120 g. Das so erhaltene Osazon muss sofort weiter verarbeitet werden.

II. Reduktion der Dioxyweinsäureosazons.

100 g des feingepulverten Osazons werden in 600 ccm eiskaltem Wasser und 25 g Ätznatron gelöst und mit 1000 ccm eiskaltem Wasser versetzt. Dazu gibt man 3 kg 2½ % Natriumamalgam. Man reduziert nun in der Tafelschen[1]) Schüttelmaschine, in der sich Wasser und Eis zur Kühlung befinden. Nach halbstündigem Schütteln lässt man langsam 167g Schwefelsäure in 30 %iger Lösung zufliessen. Man schüttelt eine weitere Stunde und zieht mit sehr viel Äther aus. Man filtriert jetzt die alkalische, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Es fällt sofort ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus, der nach 24stündigem Stehen filtriert wird. Ein Überschuss von Schwefelsäure beeinträchtigt die Ausbeute und ist daher zu vermeiden. Man wäscht mit heissem Alkohol, wodurch die Hauptmenge der färbenden Bestandteile entzogen werden. Die Ausbeute an diesem Produkt — Mesosäure — beträgt 25 g oder 55 %.

Die Mutterlauge wird mit Natronlauge genau neutralisiert und dann mit grossen Mengen Äther durchgeschüttelt. Bei mehrtägigem Stehen färbt sich die Flüssigkeit dunkler, scheidet aber einen kristallinischen Niederschlag ab, welcher in der Hauptsache aus racemischer Diaminobernsteinsäure besteht. Durch Waschen mit kaltem absoluten Alkohol wird sie grösstenteils entfernt. Ausbeute 9 g wasserhaltige Säure oder 17,5 %, also zusammen mit der Mesosäure 72,5 % der theoretisch möglichen Menge.

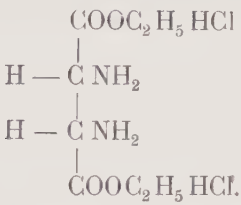
B. Mesodiaminobernsteinsäure.

Die Reinigung des Rohprodukts der Mesodiaminobernsteinsäure geschieht auf folgende Weise: 0,5 g des Rohprodukts werden in etwas mehr als der berechneten Menge

[1]) Berichte 22, 1868 (1889).

(6,74 g) kalter Normalnatronlauge gelöst, mit wenig Tierkohle durchgeschüttelt, filtriert und mit wenig Essigsäure versetzt. Der vollständig farblose Niederschlag wird mit heissem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute 0,4 g oder 80% des Rohprodukts. Die Eigenschaften sind schon oben erwähnt worden.

I. Mesodiaminobernsteinsäureaethylesterchlorhydrat.



10 g der Säure werden in 300 ccm absolutem Alkohol suspendiert und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade unter starkem Erhitzen Salzsäuregas eingeleitet, bis allmählich (nach ca. 1½ Stunden) Lösung eintritt. Beim Erkalten fällt das Esterchlorhydrat kristallinisch und zwar nahezu quantitativ aus. Der Rest kann aus der Mutterlauge durch Verdampfen zur Trockne im Vakuum gewonnen werden, wenn man den zurückbleibenden Sirup mit wenig absoluten Alkohol übergiesst und einige Stunden stehen lässt. Es tritt dann Kristallisation ein. Die dunkelgefärbten Kristalle erhält man durch Waschen mit absolutem Alkohol farblos. Über die Eigenschaften schreiben Tafel und Farchy[1]):

„Der salzsaure Ester löst sich in kaltem Wasser sehr leicht, viel schwerer in kaltem Alkohol, aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung kristallisieren farblose Nadeln. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge tritt Verseifung ein. Wird die konzentrierte wässerige Lösung mit Natriumnitrit versetzt, so tritt auch bei starker Kühlung heftige Reaktion ein

[1]) Berichte 26, 1985 (1893).

und es scheidet sich unter lebhafter Gasentwickelung in reicher Menge ein gelbbraunes, ätherlösliches Öl von eigentümlichem Geruch ab.“

Die Versuche, dieses Öl zu isolieren, scheiterten daran, dass es sich sofort nach seiner Bildung unter starker Gasentwickelung zersetzt. Die Versuche wurden sowohl mit Natriumnitrit, als auch mit Amyl- und Äthylnitrit ausgeführt.

Wird die Lösung des Chlorhydrats mit wässeriger Pikrinsäure versetzt, so fällt sofort eine gelbe, harzige Masse aus, die aber nach wenigen Minuten beim Reiben mit dem Glasstabe zu wenig gut ausgebildeten Kristallkörnern erstarrt. In warmem Wasser ist das Salz ziemlich löslich. Beim Erkalten fällt es zunächst wieder harzig aus, kristallisiert aber rasch. Schmelzpunkt: 121°.

In einer mässig verdünnten Lösung des Chlorhydrats tritt mit Platinchlorid kein Niederschlag ein.

II. Freier Mesodiaminobernsteinsäurediäthylester.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

1. Darstellungsmethoden:

1 g des Salzes wurde in einer gekühlten Nickelschale mit der berechneten (0,5 g) Menge Calciumhydroxyd zerrieben und mit 2 g Baryumoxyd gemengt. Diese Mischung wurde in ein Fläschchen gefüllt, mit Äther übergossen und 2 Stunden geschüttelt. Hierauf wurde abgesaugt und die klare Flüssigkeit 2 Stunden über Baryumoxyd getrocknet; sodann wurde der Äther verdampft. Es blieb eine sirupöse

Masse zurück. Die nächste Methode ist eine Abänderung der vorigen:

8 g des Hydrochlorats wurden in einer gekühlten Nickelschale mit 16 g gelöschtem Kalk zerrieben und mit 120 ccm Äther übergossen. Nach dreistündigem Schütteln wurde unter guter Kühlung 32 g Baryumoxyd hinzugefügt und weitere 2 Stunden geschüttelt. Hierauf wurde filtriert und der Kolbeninhalt noch einige Male mit Äther nachgespült. Nachdem der Äther auf dem Wasserbade abgedampft war, erstarrte der Rückstand. Zur Entscheidung darüber, ob dies der freie Ester war, wurde das Pikrat hergestellt, das dieselben Kristalle bildete als das des Hydrochlorats und auch im Schmelzpunkte mit letzterem übereinstimmte. Auch die Eigenschaften waren die nämlichen, als die, welche der auf andere Weise später gewonnene freie Ester zeigte.

Curtiussche Methode.[1]) 10 g des nach der schon früher beschriebenen Methode gereinigten und durch Trocknen bei 100° von jeder Spur überschüssiger Salzsäure befreiten Chlorhydrats des Mesodiaminobernsteinsäureäthylesters wurden mit 8,36 g ganz reinem, trockenen Silberoxyd in fein geriebenem Zustande in einen Schüttelzylinder von 200 ccm Inhalt gebracht und 100 ccm über Natrium getrockneter, reiner Äther zugegeben. Schüttelt man die Masse mit dem Äther einige Zeit, so beginnt die Abscheidung von Chlorsilber, während aller in Freiheit gesetzter Ester von dem Äther aufgenommen wird. Die Vollendung der Operation nimmt 2 Stunden in Anspruch.

Hat die Abscheidung des Chlorsilbers nach etwa halbstündigem Schütteln einmal begonnen — man erkennt dies daran, dass die anfangs pulverigen, festen Bestandteile des Zylinderinhalts zähe an der Glaswandung zu haften beginnen — so geht dieselbe bei weiterem Schütteln sehr rasch ihrem Ende entgegen. Der ganze Inhalt des Zylinders wird

[1]) Journ. für prakt. Chemie [2] 37, 165 (1888).

auf ein geräumiges Filter gebracht und das zurückbleibende Chlorsilber mit reinem Äther nochmals ausgewaschen.

Da bei dem Prozesse

$$\begin{array}{l} CH\,NH_2\,COO\,C_2H_5\,HCl \\ | \\ CH\,NH_2\,COO\,C_2H_5\,HCl \end{array} + Ag_2O$$

$$= \begin{array}{l} CH\,NH_2\,COO\,C_2H_5 \\ | \\ CH\,NH_2\,COO\,C_2H_5 \end{array} + 2\,AgCl + H_2O$$

Wasser entsteht, wird die sehr verdünnte ätherische Lösung über Baryumoxyd mehrere Tage stehen gelassen. Die ätherische Lösung wird nun, nachdem man das Baryumoxyd sorgfältig abfiltriert hat, eingeengt. Ein Überschuss von Silberoxyd ist zu vermeiden.

Der vom Äther tunlichst befreite Ester wird im Vakuum destilliert. Das Thermometer steigt nach dem Verdunsten der letzten Spuren des Äthers rasch in die Höhe. Im Fraktionskölbchen bleibt eine kleine Menge (ungefähr der 4. Teil) einer gelblich gefärbten, dickflüssigen Masse zurück.

Die Ausbeute an destilliertem Ester beträgt 30% vom Gewichte des Hydrochlorats.

Methode von Fischer und Suzuki[1]). 10 g feingepulverter, salzsaurer Äthylester werden mit einer Lösung von 1,66 g Natrium in 250 ccm trockenem Äthylalkohol ½ Stunde lang geschüttelt; dann versetzt man mit der dreifachen Menge absolutem Äther, lässt einige Stunden stehen, damit sich das Chlornatrium absetzen kann, filtriert und verdampft die trübe Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck zur Trockene, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht über 45° steigt. Gibt man hierauf wieder Äther zu, so scheidet sich der Rest des Chlornatriums ab und die Flüssigkeit lässt sich klar filtrieren. Vertreibt man nun den Äther, so bleibt der freie Ester fast farblos zurück.

[1]) Sitzungsber. kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1904, 1335.

2. Eigenschaften:

Der Meso-Ester geht unter 15 mm Druck zwischen 160 bis 166° ohne Zersetzung über und wird als ein zähflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Öl erhalten, das für gewöhnlich sehr lange flüssig bleibt, beim Einbringen eines Kristalls aber sofort zu erstarren beginnt. Bei längerem Stehen an der Luft färbt es sich dunkel und verwandelt sich in eine harzige Masse. Schmelzpunkt 38°.

Analyse:

0,1687 g Substanz: 0,2893 g CO_2; 0,1237 g H_2O.

$C_8H_{16}O_4N_2$ Berechnet C 47,00; H 7,91.

Gefunden C 46,77; H 8,22.

Benzol nimmt die Substanz in der Kälte sehr leicht auf. Durch Ligroin wird diese Lösung getrübt. Bei längerem Stehen der trüben Flüssigkeit kristallisiert der Ester in langen Nadeln. Äther nimmt in der Kälte schon sehr leicht auf; beim Verdunsten der Lösung tritt Kristallisation in langen, büschelförmig vereinigten Nadeln ein.

In Essigester ist die Substanz ebenfalls sehr leicht löslich. Beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Kali kann ein Karbylamingeruch nicht beobachtet werden. Mit Schwefelkohlenstoff übergossen, verwandelt sich die Base in ein zähes Harz.

Auch von Aceton wird der Ester leicht aufgenommen.

In Essigsäureanhydrid ist er unter Erwärmen löslich. Beim Verdunsten im Vakuum über Natronkalk bleiben schön ausgebildete drusenförmige Kristalle zurück.

In kaltem Wasser ist der Ester schon sehr leicht löslich zu einer auf Lackmus kräftig, auf Curcuma mässig stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Eisenchlorid wird durch diese Lösung in der Kälte nicht gefällt, wohl aber beim Erwärmen. Kupfersulfatlösung wird ebenfalls nicht gefällt, aber durch einen Überschuss intensiv blau (wie Fehlingsche Lösung) gefärbt.

Dass in diesem Produkt nicht etwa ein Polymerisationsprodukt des freien Esters vorliegt, schliesse ich daraus, dass seine wässerige Lösung, mit Pikrinsäure versetzt, dasselbe Pikrat vom Schmelzpunkt 121° liefert, welches auch aus dem salzsauren Mesodiaminobernsteinsäureäthylester mit Pikrinsäure erhalten wird.

Dampfdichtebestimmung:

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde mit dem Apparat von Lunge und Neuberg[1]) in Anilindampf ausgeführt und zwar mit frisch destilliertem Ester.

1.	2.
g = 0,0775 g	g = 0,0899 g
v = 12,3	v = 13,6
b = 75,2	b = 75,3
t = 23,5	t = 23,5

Gefunden:

	I.	II.
Dichte	6,30	6,61
Mol. Gew.	182,07	191,03

Berechnet auf $C_8H_{16}N_2O_4$

Dichte	7,08
Mol Gew.	204,24.

3. Diacetyl-Diaminobernsteinsäurediäthylester.

Wird die Lösung des freien Esters in Essigsäureanhydrid im Vakuum über Natronkalk verdunsten gelassen, so bleibt das Äthylderivat als Kristallmasse zurück, welche in kaltem Chloroform, heissem Alkohol und Benzol sehr leicht, in Ligroin, Petroläther und Äther schwer löslich ist und am besten aus heissem Aceton umkristallisiert wird, woraus es in wohlausgebildeten, tafelförmigen Kristallen erhalten wird.

Schmelzpunkt: 180,5°.

[1]) Berichte 24 [1], 729.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + (CH_3CO)_2O = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHNH-CO-CH_3 \\ | \\ CHNH-CO-CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + H_2O$$

Analyse:

0,0898 g Substanz: 7,95 ccm N (19°; 743 mm)

$C_{12}H_{20}O_6N_2$	Berechnet	N 9,74
	Gefunden	N 9,98

Dasselbe Produkt wird erhalten, wenn man den salzsauren Mesodiaminobernsteinsäureäthylester in der vierfachen Menge heissem Essigsäureanhydrid löst und die Lösung wie oben behandelt.

4. Dibenzal-Diaminobernsteinsäurediäthylester.

Wenn man 0,5 g des Esters mit 0,6 g Benzaldehyd (für zwei Moleküle berechnet 0,52 g) zusammengibt, so entsteht für einige Sekunden eine klare Flüssigkeit; aber sehr rasch trübt sich dieselbe, erwärmt sich ziemlich stark und erstarrt dann in wenigen Minuten zu einer weissen Kristallmasse. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus heissem gewöhnlichen Alkohol erhält man die Substanz völlig farblos und gut kristallisiert (Nadeln). Die Substanz erhält kein Kristallwasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 144,5°.

Löslichkeitsversuch:

0,04 g Substanz lösen sich in 0,29 g 96%igem Alkohol in der Hitze.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \begin{array}{l} C_6H_5COH \\ + \\ C_6H_5COH \end{array} = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH-N=CH-C_6H_5 \\ | \\ CH-N=CH-C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,H_2O$$

Analyse:

0,1212 g Substanz: 7,7 ccm N (18°; 745,5 mm)

$C_{22}H_{24}O_4N_2$	Berechnet	N 7,38
	Gefunden	N 7,22

Das Benzaldehydprodukt ist in kaltem, sowie in warmem Äther ziemlich schwer löslich; auch in Petroläther (40—60°) in der Wärme ist die Substanz recht schwer löslich. Viel leichter löslich ist sie in warmem Benzol, in Chloroform ist sie schon in der Kälte leicht löslich. Beim Wegtreiben des Chloroforms im Wasserbade tritt Geruch nach Benzaldehyd auf, auch wenn reine, aus Alkohol umkristallisierte Substanz angewendet wird.

An kochendes Wasser gibt die Substanz nur wenig des Stoffes ab, welcher beim Abdampfen auf dem Wasserbade in eisblumenähnlichen Gebilden zurückbleibt, die sich in Wasser spielend auflösen. Es scheint also eine geringe Zersetzung einzutreten. Tatsächlich tritt auch beim Kochen der reinen Substanz mit Wasser schwacher Benzaldehydgeruch auf.

Ganz unbeständig ist die Substanz gegen Salzsäure. Mit einer 10%igen Salzsäure übergossen wird die Substanz schon in der Kälte sehr rasch ölig und riecht stark nach Benzaldehyd. Eine sehr verdünnte Salzsäure wirkt in der Kälte nur langsam, aber beim Erwärmen ebenfalls rasch. Wird die Substanz mit verdünnter Salzsäure gekocht, so entweicht reichlich Benzaldehyd.

Wird nach Wegkochen desselben Pikrinsäure zugegeben, so fällt sofort ein zunächst öliges, bald kristallisiertes Pikrat aus, welches denselben Schmelzpunkt (121°) hat, wie der freie Ester. Daraus ist ersichtlich, dass die Substanz durch Salzsäure in ihre Komponenten zerlegt wird.

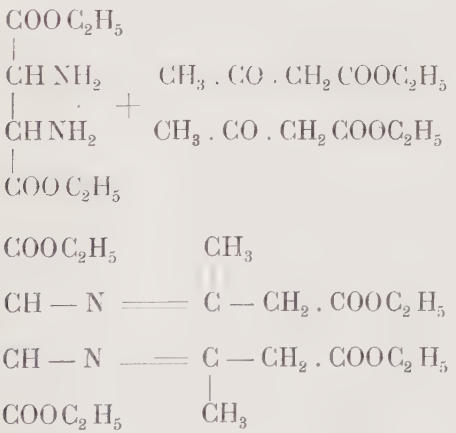
Viel beständiger als gegen Säure ist die Substanz gegen Alkali. Von wässerigem Alkali wird sie offenbar auch beim Kochen kaum angegriffen. Wird dagegen bei Gegenwart

von Alkohol gekocht, so tritt nach einiger Zeit Gelbfärbung ein und gleichzeitig tritt Geruch nach Benzaldehyd auf.

Aus der kalten konzentrierten Benzollösung, welche lang übersättigt bleibt, kristallisiert die Substanz in dünnen, ziemlich langen Nadeln. Bessere Kristalle erhält man aus Petroläther.

5. Di-acetessigester-mesodiaminobernsteinsäure-diaethylester.

0.4 g des Esters wurden mit 0,55 g Acetessigester (für 2 Moleküle berechnet 0,51 g) versetzt. Nach etwa halbstündigem Stehen trat Trübung der Flüssigkeit ein und zwar ohne Erwärmen. Nach etwa 1 Stunde erstarrte die Masse kristallinisch.



Analysen:

0,1582 g Substanz (im Vakuum getrocknet) gaben bei 757 mm Barometerstand und 18° Temperatur 8,62 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{32}O_8N_2$ Berechnet N 6,55
Gefunden N 6,26.

0,0964 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben mit CuO verbrannt:

0,1969 g CO_2 und 0,0681 g H_2O.

Berechnet C 56,02 H 7,54

Gefunden C 55,71 H 7,92.

Die Substanz ist in warmem Alkohol leicht löslich: in Essigester sehr leicht. Chloroform löst spielend leicht, etwas schwerer, aber immer noch sehr leicht Äther, ebenso Benzol.

Das Rohprodukt wird auf gehärtetem Papier von überschüssigem Acetessigester befreit. Es bildet eine weiche Kristallmasse von schwach-grüngelblicher Färbung. Die Substanz löst sich ferner in warmem Petroläther sehr leicht auf. Die Petrolätherlösung liefert beim Erkalten kleine prismatische Nadeln. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser zunächst ölig gefällt, aber nach kurzer Zeit tritt Kristallistation zu spiessigen Nadeln ein.

Die ganze Masse wird aus siedendem Petroläther (40 bis 60°) umkristallisiert.

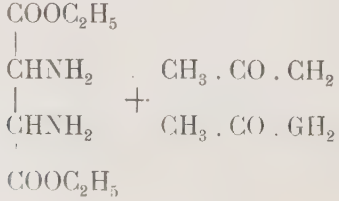
Schmelzpunkt: 77°.

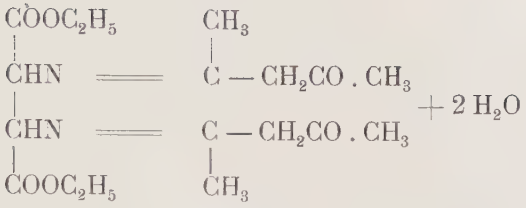
6. Diacetylaceton-mesodiaminobernsteinsäure-Diäthylester.

0,5 g des Esters wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylaceton (für 2 Moleküle berechnet, 0,48 g) nämlich mit 0,52 g versetzt.

Für eine halbe Stunde entsteht eine schwach gelb gefärbte, klare Flüssigkeit, die sich nur allmählich trübt — durch Wasserabspaltung. —

Nach längerer Zeit erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark und erstarrt dann in wenigen Minuten zu einer weissen Kristallmasse.





Analyse:

0,2659 g Substanz: 17,7 ccm N (19°, 754 mm)

$C_{18}H_{28}O_6N_2$	Berechnet	N 7,60
	Gefunden	N 7,61.

Die Substanz ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich desgleichen in heissem Benzol. In Chloroform löst das Produkt sich spielend schon in der Kälte, ebenso in Aceton. In Ligroin, Petroläther (60—80°) ist es auch in der Hitze sehr schwer löslich; noch schwerer in heissem Äther. Die Petrolätherlösung liefert beim Erkalten kleine prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 138°—139°.

Acetaldehyd kondensiert sich ebenfalls mit dem Ester; das Produkt konnte jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Des weiteren wurden mit Benzil und Diacetyl verschiedene Kondensationsversuche ausgeführt, die jedoch zu keinem Resultate führten.

III. Mesodiaminobernsteinsäureäthylesteranhydrid.

1 1/2 g des destillierten freien Esters wurden 2 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Der fast farblose dünnflüssige Ester war dann in eine bräunlich gefärbte, sirupöse Masse übergegangen von eigentümlichem, etwas ammoniakalischen Geruch. Eine Probe löst sich in Äther mit Zurücklassen bräunlicher Flocken grösstenteils auf. Der Verdampfungsrückstand des Äthers löst sich in wenig Wasser nicht vollkommen auf. Die Lösung reagiert stark alkalisch. Sie liefert mit überschüssiger Pikrinsäure einen zunächst öligen Niederschlag, der aber bald kristallinisch erstarrt. Das

Pikrat ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich und kommt beim Erkalten wieder ölig heraus. Es erstarrt beim Reiben mit dem Glasstabe kristallinisch.

Schmelzpunkt: 115,5°.

Analysen:

0,1220 g Substanz: 19,45 ccm N (24°, 753 mm)

$C_{24}H_{26}O_{20}N_{10}$	Berechnet	N 18,08
	Gefunden	N 17,86

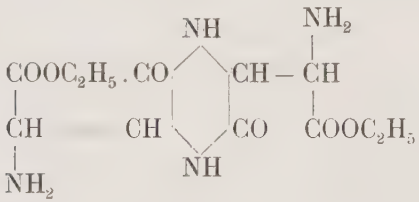
0,0738 g Substanz: 0,0993 g CO_2; 0,0215 g H_2O

$C_{24}H_{26}O_{20}N_{10}$	Berechnet:	C 37,20; H 3,36
	Gefunden:	C 36,70; H 3,27

Die Analysen sind berechnet auf:

$$C_{12}H_{20}O_6N_4 \,.\, 2\,C_6H_3O_7N_3$$

Für ein derartiges Anhydrid ergibt sich die Formel:



Das Hydrochlorat des Anhydrids wurde dargestellt, indem die ätherische Lösung des Anhydrids mit ätherischer Salzsäure versetzt wurde. Es fiel in weissen Flocken aus, konnte jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden.

IV. Diamid der Mesodiaminobernsteinsäure.

Zur Darstellung des Diamids wird 1 g des Hydrochlorats des Mesoesters in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung in ein Bombenrohr gefüllt, Ammoniak bei 0° bis zur Sättigung eingeleitet, zugeschmolzen und 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Dabei scheidet sich das Amid in dunklen Kristallen ab. Man erhält es auch, wenn man ohne zu erhitzen, das Rohr längere Zeit stehen lässt. Ausbeute 0,2367 g.

Löslichkeitsversuch: 0,2367 g haben sich bis auf einen geringen Rest in 7,7 g Wasser gelöst. Da aber Zweifel bestand, ob dieser Rest dasselbe sei, wie die Hauptsubstanz, wurde nicht mehr Wasser zugesetzt. Die Lösung wurde mit gereinigter Tierkohle gekocht und filtriert, wodurch fast Entfärbung eintrat. Nach kurzer Zeit traten farblose Kristalle auf, die filtriert, gepresst und getrocknet wurden. Sie enthalten kein Kristallwasser.

Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$COOC_2H_5HCl - CHNH_2 - CHNH_2 - COOC_2H_5HCl + 4\ NH_3 = \begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array} + 2\ NH_4Cl + 2\ C_2H_5OH.$$

Bei 165° bräunt sich die Substanz und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Analyse:

0,0629 g Substanz: 21,7 ccm N (23°, 741 mm)

Berechnet N 38,39%

Gefunden N 38,11%

In heissem Wasser ist das Amid schwer löslich. Es reagiert in wässriger Lösung auf Lackmus alkalisch, jedoch nicht auf Curcuma. In verdünnter Salzsäure ist es leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällt als gut ausgebildete rhombische Täfelchen. In kaltem und heissem Alkohol ist es unlöslich.

C. Racemische Diaminobernsteinsäure.

Die Reinigung des Rohprodukts geschieht auf folgende Weise: 10 g des Rohproduktes werden in 55 ccm 10%iger Salzsäure in der Wärme gelöst, mit 200 ccm Wasser versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Dabei scheidet sich Meso-

säure ab. Beim Neutralisieren des Filtrats mit Natron fällt sofort racemische Säure kristallinisch aus. Die Kristalle der racemischen Säure enthalten ein Molekül Kristallwasser, welches sie sehr langsam an der Luft, rascher und vollständig bei 130—140° verlieren.

I. Racemisches Diaminobernsteinsäuremethylesterchlorhydrat.

0,5 g racemische Säure wurden mit 5 ccm Methylalkohol (über Kalk getrocknet und destilliert) übergossen und trockenes Salzsäuregas unter starkem Erwärmen eingeleitet. Nach 10 Minuten trat vollständige Lösung ein. Der Alkohol wurde im Vakuum abgedampft; es wurde wieder mit Alkohol versetzt und wieder abgedampft. Dies wurde nochmals wiederholt. Es blieb ein Sirup zurück. Derselbe wurde mit wenig Alkohol übergossen und stehen gelassen. Nach 2 Monaten trat Kristallisation ein.

Ich wiederholte nun diese Darstellung mit 3 g racemischer Säure. Zu dem Sirup wurden nun einige Kristalle von oben gebracht, worauf derselbe im Exsikkator nach kurzer Zeit völlig erstarrte. Die Substanz wurde in wenig heissem Methylalkohol gelöst und mit wenig Tierkohle gekocht, wobei eine klare, schwach gelbe Flüssigkeit zurückblieb. Dieselbe wurde neben einer Schale mit Äther unter eine Glasglocke gebracht; nach längerem Stehen trat Kristallisation ein. Die farblosen Kristalle wurden mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther gewaschen.

Analyse:

0,1145 g Substanz: 0,1335 g AgCl

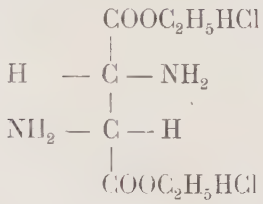
$C_6H_{12}N_2O_4 \cdot 2\,HCl$ Berechnet Cl 28,46

Gefunden Cl 28,83.

Der salzsaure Ester löst sich sehr leicht in kaltem Wasser und Methylalkohol, viel schwerer in Äthylalkohol und ist in Äther und Aceton nahezu unlöslich. Wird die konzentrierte wässerige Lösung mit Natriumnitrit versetzt, so tritt auch

bei starker Kühlung heftige Reaktion ein unter lebhafter Gasentwickelung und Auftreten desselben eigentümlichen Geruches, wie er schon bei dem Äthylester bemerkt wurde.

II. Racemisches Diaminobernsteinsäurediäthylesterchlorhydrat.



5 g der gereinigten und vom Kristallwasser befreiten racemischen Säure werden in 75 ccm absolutem Alkohol suspendiert und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade unter starkem Erhitzen eine Stunde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, wobei allmählich vollständige Lösung eintritt. Beim Verdampfen des Alkohols im Vakuum bleibt eine sirupartige, schwach braune Flüssigkeit zurück, die trotz monatelangen Stehens nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Löst man 2 g des racemischen Diaminobernsteinsäureäthylesterchlorhydrats in wenig Wasser und schüttelt mit gereinigter Tierkohle so tritt fast Entfärbung ein. Gibt man hierauf die Lösung zur berechneten Menge (3,3 g) Pikrinsäure, welche in der 100fachen Menge Wasser gelöst ist, so beobachtet man zunächst nur Gelbfärbung. Nach kurzer Zeit entsteht ein öliger Niederschlag, der sehr bald kristallinisch wird. Ausbeute: 2 g.

Löslichkeitsversuch:

0,06 g lösen sich in 1,32 g absolutem Alkohol in der Hitze. Wird die Substanz aus heissem Alkohol umkristallisiert, so erhält man schön ausgebildete gelbe Täfelchen vom Schmelzpunkt 145°.

Analyse:

0,1779 g Substanz: 26,5 ccm N (21°, 748 mm)

$C_{20}H_{22}O_{18}N_8$ Berechnet N 16,95

Gefunden N 17,02.

Das Pikrat ist in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser schwer löslich, leichter löslich in absolutem Alkohol, noch leichter in Methylalkohol, ebenso in Essigester und Aceton, aus welch letzterem es durch Äther wieder ausfällt.

Umwandlung des Pikrats in das Hydrochlorat.

Zu diesem Zwecke wurden 3 g Pikrat in 12 ccm kaltem Wasser und 10 ccm (berechnet 9,3) Normalsalzsäure suspendiert und dann sorgfältig in einem Mörser verrieben. Die ausgeschiedene Pikrinsäure wurde nochmals ausgeäthert, dann das gelbe Filtrat bis zur Farblosigkeit mit Äther ausgezogen, die farblose Flüssigkeit möglichst rasch bei niederer Temperatur eingeengt, um Verseifung zu vermeiden und schliesslich mit absolutem Alkohol und Äther gefällt.

Darstellung des amorphen racemischen Äthylesterchlorhydrats.

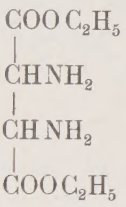
Das früher erhaltene sirupöse Äthylesterchlorhydrat wurde mit 50 ccm absoluten Alkohol übergossen, mehrere Stunden stehen gelassen und zur Entfernung des Alkohols im Vakuum destilliert. Sodann erhitzt man noch einige Zeit im Vakuum, um allen Alkohol und die überschüssige Salzsäure zu entfernen. Um die letzten Spuren derselben und etwa noch vorhandenen Alkohols wegzutreiben, wird die sirupöse Masse mehrere Stunden im Trockenschrank bei 100° getrocknet, wobei man häufig evakuiert, damit die Dämpfe entweichen können. Auf diese Weise enthält man das Chlorhydrat als feste amorphe Masse, die beim Stehen an der Luft jedoch wieder sirupartig wird.

Der salzsaure Ester löst sich in kaltem Wasser sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol und aus heiss gesättigter

alkoholischer Lösung fällt er als ein amorphes, farbloses Pulver nieder.

Wird die konzentrierte wässerige Lösung mit Natriumnitrit versetzt, so tritt eine heftige Reaktion unter Aufbrausen und starkem Erhitzen ein; zugleich tritt derselbe eigentümliche Geruch auf wie bei dem Chlorhydrat der Mesosäure.

III. Freier racemischer Diaminobernsteinsäurediäthylester.



1. Darstellung:

Methode von Fischer und Suzuki. 4 g racemische Säure werden nach der schon früher beschriebenen Methode in das amorphe Chlorhydrat verwandelt. Die so erhaltenen 6,65 g salzsaurer racemischer Äthylester werden in 160 ccm warmem absoluten Alkohol suspendiert, nach dem Erkalten mit 55 ccm einer Lösung versetzt, die aus 2 g Natrium und 100 ccm Äthylalkohol bereitet ist, und dann die ganze Flüssigkeit mit dem dreifachen Volumen reinen Äthers vermischt, wobei das Natriumchlorid ausfällt. Wird die nach einigen Stunden filtrierte, trübe Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck fast bis zur Trockene verdampft und dann mit Äther übergossen, so kann man jetzt klar filtrieren. Verdampft man nun den Äther, so bleibt der freie Ester zurück.

2. Eigenschaften:

Es ist eine schwach gelb gefärbte, alkalisch reagierende, dickflüssige Masse, die unter 12 mm Druck bei 162° siedet. Ausbeute 0,5 g.

Analyse:

0,1346 g Substanz: 0,2311 CO_2; 0,0988 g H_2O

$C_8H_{16}O_4N_2$ Berechnet C 47,00; H 7,91
Gefunden C 46,83; H 8,31.

IV. Racemischer Diacetyl-Diaminobernsteinsäure-Diäthylester.

Diese Substanz wurde genau wie das Mesoprodukt gewonnen und aus Aceton als wohlausgebildete prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 117° erhalten.

Analyse:

0,2117 g Substanz: 19 ccm N (24,5°, 751 mm)

$C_{12}H_{20}O_6N_2$ Berechnet N 9,74
Gefunden N 9,92.

V. Racemischer Dibenzal-Diaminobernsteinsäure-Diäthylester.

Die Herstellung ist dieselbe wie beim Mesoester; während aber dort die Masse schon nach einigen Minuten erstarrte, war dies hier erst nach einigen Stunden der Fall. Die Substanz wurde aus Ligroin umkristallisiert.

Schmelzpunkt: 142°.

Löst man in Chloroform und verdampft dasselbe, so bleiben gut ausgebildete nadelförmige Kristalle zurück.

Analyse:

0,1335 g Substanz: 8,9 ccm N (23°, 753 mm)

$C_{22}H_{24}O_4N_2$ Berechnet N 7,38
Gefunden N 7,47.

VI. Anhydrid des racemischen Diaminobernsteinsäure-äthylesters.

Die Darstellung des Anhydrids und daraus des Pikrats geschah auf dieselbe Weise wie beim Mesoester.

Schmelzpunkt des Pikrats: 155°.

Analyse:

0,1381 g Substanz: 22,1 ccm N (24,5°, 751 mm)

$C_{12}H_{20}O_6N_4\ 2\ C_6H_3O_7N_3$ Berechnet N 18,08

Gefunden N 17,84.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Stern, israelitischer Konfession, bin geboren am 15. Oktober 1880 zu Würzburg als Sohn des Kaufmanns Nathan Stern und dessen Ehefrau Mina geb. Strassburger.

Ich besuchte dahier die Volksschule, das humanistische Gymnasium bis zur 4. Klasse und hierauf das Realgymnasium, welches ich im Juli 1900 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Im Winter-Semester 1900/01 bezog ich die Universität Würzburg bis zum Sommer-Semester 1902, welches ich an der Universität Berlin verbrachte. Im darauffolgenden Winter-Semester 1902/03 kehrte ich wieder an die Universität Würzburg zurück, woselbst ich bis zum Sommer-Semester 1905 inklusive immatrikuliert war. Mitte des Winter-Semesters 1903/04 legte ich dahier das Verbandsexamen ab. Seit Ende des Winter-Semesters 1903/04 beschäftige ich mich mit der vorliegenden Arbeit, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Tafel im chemischen Institute ausführte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktika der Herren Professoren Beckenkamp, Hantzsch, Krauss, Manchot, Medicus, Prym, Tafel, Wien, Wislicenus, Fischer, Warburg.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.